

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-221870
(P2000-221870A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|------|--------------|------------|
| G 0 3 H 1/20 | | G 0 3 H 1/20 | 2 H 0 4 9 |
| G 0 2 B 5/32 | | G 0 2 B 5/32 | 2 K 0 0 8 |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

| | | | |
|----------|---------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平11-25577 | (71)出願人 | 000208455 大和製罐株式会社 東京都中央区日本橋2丁目1番10号 |
| (22)出願日 | 平成11年2月2日(1999.2.2) | (72)発明者 | 荒井 俊夫 神奈川県相模原市西橋本2-20-8 |
| | | (72)発明者 | 小林 淳 神奈川県相模原市橋本2-16-10 |
| | | (72)発明者 | 前川 進 神奈川県横浜市旭区東希望が丘70-1 ラ イオンズガーデン希望が丘307 |
| | | (74)代理人 | 100100996 弁理士 山口 允彦 |
| | | 最終頁に続く | |

(54)【発明の名称】 ホログラムの複製方法

(57)【要約】

樹脂層を反応率80%以上に硬化させる。

【課題】 ホログラムの複製方法において、ホログラム形成層となる紫外線又は電子線硬化樹脂として、液状、半固体状、固体状の任意の材料を使用することができ、材料選択上の制約を少なくすることができ、また、ホログラム原版とホログラム形成層とを圧接させる段階では、ホログラム形成層を粘着性のない固体状で且つ成型性を有するようなものとして、作業効率を高めることができると共に、ホログラム形成層に形成されるホログラムを、長期間にわたって鮮明な状態に保持できるようなものにする。

【解決手段】 ホログラムの複製方法において、基材の表面にホログラム形成層として設けられた紫外線又は電子線硬化官能基濃度1~10モル/kgの紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して、反応率が20~70%となるように紫外線又は電子線を前照射してから、レリーフ型ホログラムが形成されたホログラム原版を圧接させることで、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層の表面にレリーフ型ホログラムの凹凸を形成した後、更に紫外線又は電子線を後照射して紫外線又は電子線硬化型

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面にホログラム形成層として設けられた紫外線又は電子線硬化官能基濃度1～10モル/kgの紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して、反応率が20～70%となるように紫外線又は電子線を前照射してから、レリーフ型ホログラムが形成されたホログラム原版を圧接させることで、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層の表面にレリーフ型ホログラムの凹凸を形成した後、更に紫外線又は電子線を後照射して紫外線又は電子線硬化型樹脂層を反応率80%以上に硬化させることを特徴とするホログラムの複製方法。

【請求項2】 前照射による紫外線又は電子線硬化型樹脂の反応率を比較的低くして、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層を、常温で加熱することなく、ホログラム原版と圧接させることを特徴とする請求項1に記載のホログラムの複製方法。

【請求項3】 前照射による紫外線又は電子線硬化型樹脂の反応率を比較的高くして、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層を、成型可能な程度に加熱した状態で、ホログラム原版と圧接させることを特徴とする請求項1に記載のホログラムの複製方法。

【請求項4】 紫外線又は電子線硬化型樹脂層が、透明性を有するものであり、且つ、透明性を損なわない程度の着色剤を含むものであることを特徴とする請求項1乃至3に記載のホログラムの複製方法。

【請求項5】 基材が、ポリエステル樹脂を主体層とする樹脂製フィルムであることを特徴とする請求項1乃至4に記載のホログラムの複製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レリーフ型ホログラムが形成されたホログラム原版からホログラムを複製する方法に関し、特に、基材の表面にホログラム形成層として形成される紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して、該硬化型樹脂層の当初の状態が液状、半固体状、固体状の何れであっても、その表面に簡単にホログラムを形成させることができるようなホログラムの複製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光の干渉作用により虹色に光ると共に見る角度によって色が微妙に変化するホログラムは、装飾性を高めるために従来から様々な分野で使用されており、そのようなホログラムを量産するための方法として、ホログラム原版の表面に形成されたレリーフ型ホログラムの凹凸を、基材となる樹脂製フィルムにホログラム形成層として設けられた紫外線又は電子線硬化型樹脂層の表面に転写させることで、ホログラム原版に形成されたホログラムを大量に複製するということが従来から知られている。

【0003】すなわち、そのようなホログラムの複製方

法について、例えば、特開昭58-144879号公報には、ホログラム原版と光透過性を有するポリエチレンテレフタレート基材フィルムとの間に、紫外線又は電子線で硬化する樹脂液を充填し、次いで紫外線又は電子線を照射して樹脂液を硬化させた後、ホログラム原版を離脱させてホログラムを複製する方法が開示されている。

【0004】また、特開昭60-254174号公報には、ポリエチレンテレフタレート等の基材フィルム上に熱成形性を有する固体状の紫外線又は電子線硬化樹脂層を設けたホログラム形成用フィルムと、表面にレリーフ型ホログラムが形成されているホログラム原版とを、前記硬化樹脂層が成型可能に加熱されている条件下において、前記硬化樹脂層がホログラム原版と接するように圧接させることで、前記硬化樹脂層にホログラムの凹凸を形成した後、紫外線又は電子線をホログラム形成用フィルムに照射して、前記硬化樹脂層を硬化させるホログラムの複製方法が開示されている。

【0005】また、特開昭63-108374号公報には、ポリエステル樹脂系の基材フィルム上に電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂又は熱硬化樹脂を塗布し、プレキュアさせた後に、この上に光反射性薄膜層を形成し、次いでホログラム原版を圧接させ、その後、電子線又は紫外線を照射して樹脂層を完全に硬化させるホログラムの複製方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような従来のホログラムの複製方法について、特開昭58-144879号公報に記載されている方法では、ホログラム形成層となる紫外線又は電子線硬化樹脂を、液状の樹脂を使用して液状膜としてホログラム原版と接触させているために、作業効率が著しく悪く、一連の作業を連続して行わなければならないという欠点がある。

【0007】これに対して、特開昭60-254174号公報に記載されている方法では、ホログラム形成層とするための紫外線又は電子線硬化樹脂材料について、紫外線又は電子線の照射により硬化させる前に、溶剤を乾燥させた状態でベタつかない固体状となるようなものでなければならないという制約があり、そのような材料選択上の制約が大きいことによって、ホログラム形成層に対してその用途に応じた特性を付与することが困難となる場合がある。

【0008】すなわち、ホログラム原版から紫外線又は電子線硬化樹脂のホログラム形成層に対してホログラムを複製する場合、その作業効率を高めるには、ホログラム原版とホログラム形成層とを圧接させる段階で、ホログラム形成層の樹脂が粘着性のない固体状であって且つ成型性を有していることが求められる一方、ホログラム形成層に対してその用途に応じた特性を付与するには、液状や半固体状を含めた任意の材料を使用することが

望ましいのに対して、上記のような従来の方法ではその両方の要件を満たすことができないという問題がある。

【0009】一方、特開昭63-108374号公報に記載されている方法については、実施例としてウレタンアクリレート樹脂液の例が開示されているが、官能基となるメタアクリレート基の濃度が0.92モル/kgしかなく、硬化皮膜の架橋密度が低いために、ホログラム形成層が100℃以上の熱にさらされたり、熱水に浸漬されたり、長時間の経過によりホログラムが消失してしまう欠点がある。

【0010】本発明は、上記のような問題の解消を課題とするものであり、具体的には、ホログラムの複製方法において、ホログラム形成層となる紫外線又は電子線硬化樹脂として、液状、半固体状、固体状の任意の材料を使用することができ、材料選択上の制約を少なくすることができ、また、ホログラム原版とホログラム形成層とを圧接させる段階では、ホログラム形成層を粘着性のない固体状で且つ成型性を有するようなものとして、作業効率を高めることができると共に、ホログラム形成層に形成されるホログラムを、長期間にわたって鮮明な状態に保持できるようなものにすることを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような課題を解決するために、ホログラムの複製方法において、基材の表面にホログラム形成層として設けられた紫外線又は電子線硬化官能基濃度1~10モル/kgの紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して、反応率が20~70%となるように紫外線又は電子線を前照射してから、レリーフ型ホログラムが形成されたホログラム原版を圧接させることで、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層の表面にレリーフ型ホログラムの凹凸を形成した後、更に紫外線又は電子線を後照射して紫外線又は電子線硬化型樹脂層を反応率80%以上に硬化させることを特徴とするものである。

【0012】上記のような方法によれば、ホログラム形成層とする紫外線又は電子線硬化型樹脂について、液状から固体状までの任意の材料を使用しても、ホログラム原版と圧接させる前に紫外線又は電子線を前照射することで、ホログラム原版との圧接時には、ホログラム形成層の紫外線又は電子線硬化型樹脂を、粘着性のない固体状であって且つ成型性を有するような状態で、ホログラム原版と圧接させることができる。また、特開昭63-108374号公報に開示されているような光反射性薄膜層なしでも鮮明なホログラムを形成することができ、それを長期間保持することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のホログラムの複製方法の実施形態について説明する。

【0014】本実施形態のホログラムの複製方法につい

ては、熱可塑性樹脂を主体層とする樹脂フィルム（熱可塑性樹脂の単層フィルム、或いは、熱可塑性樹脂を主体層とする複層フィルム）を基材とし、その片面又は両面に対して紫外線又は電子線硬化型樹脂層をホログラム形成層として設けることで、これをホログラム形成用フィルムとして、そのホログラム形成層の表面（ホログラム形成用フィルムの片面又は両面）に、ホログラム原版に形成されているレリーフ型ホログラムを転写するものである。

10 【0015】そして、ホログラム形成用フィルムの片面又は両面にホログラム形成層として設けられた紫外線又は電子線硬化官能基濃度1~10モル/kgの紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して、反応率が20~70%となるように紫外線又は電子線を前照射してから、ホログラム形成用フィルムの片面又は両面にホログラム原版を圧接させることで、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層の表面にレリーフ型ホログラムの凹凸を形成する。

【0016】その後、ホログラム原版を圧接させて前照射済みのホログラム形成用フィルムの表面（片面又は両面）にレリーフ型ホログラムの凹凸を形成してからは、ホログラム形成用フィルムとホログラム原版とを圧接した状態、或いは、圧接してからホログラム原版を除去した状態で、紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して紫外線又は電子線を後照射することにより、表面にホログラムが複製されたホログラム形成用フィルムのホログラム形成層を反応率80%以上に硬化させる。

【0017】なお、紫外線又は電子線を前照射してからホログラム原版を圧接させるに際しては、紫外線又は電子線硬化型樹脂の反応率が比較的低下するように紫外線又は電子線を前照射してから、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層を常温で加熱することなくホログラム原版と圧接させる場合と、硬化型樹脂の反応率が比較的高くなるように紫外線又は電子線を前照射してから、前照射された紫外線又は電子線硬化型樹脂層を成型可能な程度に加熱した状態でホログラム原版と圧接させる場合とがそれぞれ可能である。

【0018】上記のような本実施形態のホログラムの複製方法に使用される材料や装置の具体例について以下に説明する。

【0019】基材となる樹脂フィルムについては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート等のポリエステル樹脂系フィルムが好ましく、特に、ポリエチレンテレフタレートが好ましいものであって、基材となる樹脂製フィルムの表面には、必要に応じて、ホログラム形成層となる紫外線又は電子線硬化型樹脂層との密着性を上げるために、コロナ処理、薬品処理、火焰処理等の処理を施すこともできる。

【0020】なお、基材となる樹脂フィルムとしては、ポリエステル樹脂系フィルムに限らず、ポリエチレン、

ポリプロピレン等のオレフィン樹脂系フィルム、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂等のビニル系樹脂フィルム、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル樹脂系フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム等も使用することができる。

【0021】基材となる樹脂フィルムの片面又は両面にホログラム形成層として設けられる紫外線又は電子線硬化型樹脂層については、紫外線硬化型樹脂として、紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物、紫外線カチオン硬化型樹脂組成物、及びその混合樹脂組成物が使用でき、また、電子線硬化型樹脂として、紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物から紫外線ラジカル重合開始剤を除いたものが使用できる。

【0022】紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物としては、例えば、ラジカル重合能のあるアクリレート基、メタアクリレート基、アリール基等の官能基濃度1~10モル/kgの公知の材料にアシルケトン類等の紫外線ラジカル重合開始剤を配合したものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0023】紫外線カチオン硬化型樹脂組成物としては、例えば、カチオン重合能のあるエポキシ基、オキセタン基等の環状エーテル基、ビニルエーテル基等の官能基濃度1~10モル/kgの公知の材料にスルホニウム塩等の紫外線カチオン重合開始剤を配合したものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0024】紫外線又は電子線硬化型樹脂の紫外線又は電子線硬化官能基濃度は、1~10モル/kgの範囲とすることが必要である（望ましくは3~9モル/kgである）。なお、紫外線又は電子線硬化官能基濃度は、紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の樹脂固形分1kgに対するアクリレート基、メタアクリレート基、アリール基、環状エーテル基、ビニルエーテル基等のモル数を計算することにより算出する。

【0025】紫外線又は電子線硬化官能基濃度が1モル/kg未満の場合には、ホログラム形成フィルムを例えば90℃以上の高温に曝したり、ホログラム形成面に有機溶剤がかかったり、ホログラム形成面を熱水に浸漬したりするとホログラムが消失してしまうこととなり、紫外線又は電子線硬化官能基濃度が10モル/kgを超えると、紫外線又は電子線硬化型樹脂膜の基材フィルムに対する密着性が低下したり、紫外線又は電子線硬化型樹脂の塗膜の可撓性が低下する。

【0026】紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物には、必要に応じて、有機溶剤、着色剤、塗料の塗装性を維持するためのレベリング剤、消泡剤、及び樹脂層に滑り性を付与するための滑剤等の添加剤が配合されることとなり、また、官能基濃度1~10モル/kgの範囲内で、

アクリレート基、メタアクリレート基、アリール基、環状エーテル基、ビニルエーテル基等を含有しないポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂も配合することができる。

【0027】なお、着色剤としては、紫外線硬化型樹脂組成物の場合、紫外線吸収能の低い顔料や染料が好ましく、紫外線硬化型樹脂組成物が紫外線カチオン硬化型樹脂組成物又はこれを含む場合には、非塩基性の顔料や染料から選択すべきであって、これらの顔料や染料は、紫外線硬化型樹脂組成物の透明性を損なわない範囲の量で通常の方法により樹脂組成物中に分散又は溶解させる。

【0028】上記のような紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物からなるホログラム形成層については、ホログラム原版と圧接させるに当たって、紫外線又は電子線の前照射により、常温又は加熱した条件下で成型性を有する程度に硬化されるため、基材樹脂フィルムに塗布される紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の材料としては、固体状（溶剤により液状にして塗布してから乾燥）は勿論のこと、液状から粘着性のある半固体状の樹脂でも使用することができる。

【0029】そのような紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の基材樹脂フィルムに対する塗装方法としては、ロールコート、スプレー塗装、カーテンフローコート、しごき塗装、ナイフコーター塗装、ブレードコーター塗装、ロッドコーター塗装、エアードクターコーター塗装、キスコーター塗装、ダイコーター塗装等の公知の塗布方法が可能であり、ホログラム形成層の膜厚が0.5~100μm、望ましくは1~10μmとなるように塗布することとなる。

【0030】なお、ダイコーター塗装等によれば、紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の配合を選択することで無溶剤として塗装することができ、それによって、生産工程の合理化や作業環境の改善や資源節約を図ることができる。

【0031】紫外線又は電子線硬化型樹脂層を照射（前照射及び後照射）するために使用される紫外線ランプについては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、エキシマランプ等の公知のものが使用可能であり、また、電子線照射については、公知の走査型、非走査型の何れによっても行なうことができる。

【0032】但し、これらの紫外線又は電子線照射装置を使用して紫外線又は電子線硬化型樹脂層を前照射する際には、これらの樹脂層の反応率が20%以上で70%以下となるように照射する必要がある。もし、前照射の反応率が20%未満であったり70%を超えた場合には、鮮明なホログラムが得られない。

【0033】上記のような材料や装置等を使用した本実施形態のホログラムの複製方法の具体的な各実施例につ

いて以下に説明する。

【0034】先ず、以下に示すような具体的な方法により、本実施形態の各実施例（実施例1-1～実施例1-4）について、前照射での紫外線硬化型樹脂の反応率と、紫外線硬化型樹脂層の表面にホログラム原版を圧接させるときの圧接温度と、紫外線硬化型樹脂層の表面に複製されたホログラムの鮮明度との関係を、各比較例（比較例1-1～比較例1-4）と比較した。その結果については以下の表1に示す。

【0035】還流冷却器つきフラスコに昭和高分子（株）製のリポキシVR-60（エポキシアクリレート樹脂）500部、メチルエチルケトン400部、及びトルエン100部を仕込み70℃で撹拌して完全に溶解させ、エポキシ樹脂系紫外線ラジカル硬化型樹脂溶液を得る。

【0036】そして、このエポキシ樹脂系紫外線ラジカル硬化型樹脂溶液120部に対して、ウレタンアクリレートUA-306H（ペンタエリスリトールトリアクリレートのヘキサメチレンジイソシアネートアダクト）20部、共栄社化学（株）のライトアクリレートBP-4EA（ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジアクリレート）20部、チバガイギー社製のイルガキュア651（紫外線ラジカル重合開始剤）5部、酢酸エチル100部を混合して均一にし、紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物溶液を得る。これの官能基濃度は4.54モル/kgである。

【0037】これをコロナ放電処理された厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にグラビア塗装機で乾燥膜厚2μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。

【0038】これに日本電池（株）製の拡散型反射灯具付き高圧水銀灯HI-40NL（80W/cm）を20cmの距離から、以下の表1に示すような様々な照射速度で前照射して、この時の塗膜の紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物の反応率を、赤外分光光度計によって測定する。

【0039】この前照射された紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物によるホログラム形成層の表面に対して、ホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面を重ね合わせ、以下の表1に示すような様々な温度の条件下で、100kg/cm²の圧力によって圧接させる。

【0040】その後、ホログラム原版を紫外線ラジカル硬化型樹脂層（ホログラム形成層）の表面から外して、該紫外線ラジカル硬化型樹脂層に、日本電池（株）製の集光型灯具付き高圧水銀灯HL-60NL（120W/cm）の下8cmで15m/分の速度で3回紫外線を後照射することにより（反応率を表1に示す）、表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得て、それぞれの条件下で樹脂フィルムの表面に複製されたホログラムの鮮明度を判別した。

【0041】なお、表1に示した紫外線硬化型樹脂の反応率については、1634cm⁻¹のアクリレート基に基づく特性吸収の変化を赤外分光光度計で測定したものであり、また、ホログラムの鮮明度については、目視により、フリップフロップ感が良好であるものを○とし、フリップフロップ感はあるが不明瞭なものを△とし、フリップフロップ感のないものを×として示したものである。

【0042】

【表1】

10

20

30

| | 紫外線前照射×パス回数 (m/分) | 前照射/後照射での反応率 | 圧接温度 Δ (℃) | ホログラム 鮮明度 |
|--------|----------------------|--------------|------------------|--------------|
| 比較例1-1 | 10×10 | 92/95 | 25 | × |
| | | | 40 | × |
| | | | 60 | × |
| | | | 80 | × |
| 比較例1-2 | 10×5 | 88/95 | 25 | × |
| | | | 40 | × |
| | | | 60 | × |
| | | | 80 | ○~Δ |
| 実施例1-1 | 10×2 | 70/95 | 25 | Δ |
| | | | 40 | Δ |
| | | | 60 | Δ |
| | | | 80 | ○ |
| 実施例1-2 | 10×1 | 58/95 | 25 | ○ |
| | | | 60 | ○ |
| | | | 40 | ○ |
| | | | 80 | ○ |
| 実施例1-3 | 15×1 | 39/95 | 25 | ○ |
| | | | 60 | ○ |
| | | | 40 | ○ |
| | | | 80 | Δ |
| 実施例1-4 | 30×1 | 21/95 | 25 | ○ |
| | | | 60 | Δ |
| | | | 40 | Δ |
| | | | 80 | Δ |
| 比較例1-3 | 40×1 | 12/95 | 25 | ○~Δ |
| | | | 60 | × |
| | | | 40 | × |
| | | | 80 | × |
| 比較例1-4 | 50×1 | 8/95 | 25 | × |
| | | | 60 | × |
| | | | 40 | × |
| | | | 80 | × |

【0043】上記のような表1の結果からみて、鮮明なホログラムを複製するための前照射の照射条件については、紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の個々の配合により最適の条件を選定する必要があるが、基本的には、前照射での紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の硬化程度が、赤外分光光度計による官能基（例えばアクリレート基、エポキシ基）に基づく特性吸収の変化から求める反応率の測定で20~70%となるようにすることが必要と推定される。

【0044】なお、前照射済みのホログラム形成用フィルムとホログラム原版を圧接させる場合、使用されている紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の組成や前照射の条件によって異なるが、何れにしても、温度は10~200℃（望ましくは20~90℃）の範囲で、圧力は1kg/cm²以上（望ましくは10~100kg/cm²）で圧接させることが必要である。

【0045】上記のような本実施形態のホログラムの複製方法の各実施例（実施例1-1~実施例1-4）以外に、更に、他の具体的な各実施例（実施例2~6）について、鮮明度、密着性、摩耗性、耐溶剤性、沸水性等を、上記の比較例（比較例1-1~比較例1-4）と異なる他の各比較例（比較例2, 3）と比較した。その結果については以下の表2に示す。

*【0046】

【実施例】〔実施例2〕共栄社化学（株）製のウレタンアクリレートUA-306H（前出）100部にチバガイギー社製のイルガキュア651（前出）5部、酢酸エチル100部を混合して均一にし、紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物溶液を得る。この官能基濃度は7.47モル/kgである。これをコロナ放電処理された厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にグラビア塗装機で乾燥膜厚2μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。これに拡散型反射灯具付き高圧水銀灯HI-40NL（前出）を20cmの距離から50m/分の速度で1回パスさせて前照射した。この時の塗膜の紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物を赤外分光光度計により測定した反応率は48%であった。この前照射された紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物によるホログラム形成層の表面に対して、ホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面を重ね合わせ、25℃（常温）で100kg/cm²の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して集光型灯具付き高圧水銀灯HL-60NL（前出）の下8cmで10m/分の速度で紫外線を紫外線ラジカル硬化型樹脂層に後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、片

側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0047】〔実施例3〕ウレタンアクリレートUA-306H（前出）100部、大日精化（株）製のUTC-O-511エー1部、チバガイギー社製のイルガキュア184（紫外線ラジカル重合開始剤）5部、酢酸エチル100部を混合して均一にし、紫外線ラジカル硬化型着色樹脂組成物溶液を得る。この官能基濃度は7.40モル/kgである。これをコロナ放電処理された厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にグラビア塗装機で乾燥膜厚1μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。これに拡散型反射灯具付きHI-40NL（前出）を20cmの距離から25m/分の速度で一回パスさせて前照射した。この時の塗膜の紫外線ラジカル硬化型樹脂着色組成物を赤外分光光度計により測定した反応率は45%であった。この前照射された紫外線ラジカル硬化型着色樹脂組成物によるホログラム形成層の表面に対して、ホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面とを重ね合わせ、25℃（常温）で100kg/cm²の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して集光型灯具付き高圧水銀灯HL-60NL（前出）の下8cmで10m/分の速度で紫外線を紫外線ラジカル硬化型着色樹脂層に後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、片側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0048】〔実施例4〕還流冷却器つきフラスコに東洋紡績（株）製のバイロン300（ポリエステル樹脂）100部、ダイセル化学工業（株）製の脂環式エポキシ樹脂EHPE3150を400部、酢酸エチル400部、メチルエチルケトン400部、トルエン200部を仕込み70℃で攪拌して完全に溶解させ、ポリエステル樹脂含有紫外線カチオン硬化型樹脂溶液を得る。このポリエステル樹脂含有紫外線カチオン硬化型樹脂溶液100部と、共栄社化学（株）製のライトアクリレートDPE-6A（ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート）60部、ユニオンカーバイド社製のサイラキュアUVI-6990の6部、メチルエチルケトン200部を混合して均一にし、紫外線ラジカル及びカチオン硬化型樹脂組成物を得る。この官能基濃度は7.71モル/kgである。これをコロナ放電処理された厚み12μmのポリエチレンフィルムの片面にグラビア塗装機で乾燥膜厚2μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。これに拡散型反射灯具付き高圧水銀灯HI-40NL（前出）を20cmの距離から20m/分の速度で一回パスさせて前照射した。この時の塗膜の紫外線ラジカル及びカチオン硬化樹脂組成物を赤外分光光度計により測定した反応率は51%であった。この前照射された紫

外線ラジカル及びカチオン硬化樹脂組成物によるホログラム形成層の表面に対して、ホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面を重ね合わせ、25℃（常温）で100kg/cm²の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して集光型灯具付き高圧水銀灯HL-60NL（前出）の下8cmで10m/分の速度で紫外線を紫外線ラジカル及びカチオン硬化樹脂層に後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、片側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0049】〔実施例5〕共栄社化学（株）製のライトアクリレートDPE-6A（前出）60部、共栄社化学（株）製のライトアクリレートBP-4EA（前出）40部、酢酸エチル50部を混合して均一にし、電子線硬化型樹脂組成物を得る。この官能基濃度は7.79モル/kgである。これを厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの両面にグラビア塗装機で乾燥膜厚2μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。これに岩崎電気（株）製の電子線照射装置で窒素雰囲気下、両面をそれぞれ1Mradの条件で前照射した。この時の塗膜の電子線硬化型樹脂組成物を赤外分光光度計により測定した反応率は55%であった。この前照射された電子線硬化型樹脂組成物によるホログラム形成層の表面（ホログラム形成フィルムの両面）に対して、ホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面をホログラム形成フィルムの両面から重ね合わせ、50℃で80kg/cm²の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して岩崎電気（株）製の電子線照射装置によりホログラム形成フィルムの両面をそれぞれ窒素雰囲気下3Mradで後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、両側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0050】〔実施例6〕共栄社化学（株）製のライトアクリレートDPE-6A（前出）20部、共栄社化学（株）製のライトアクリレートBP-4EA（前出）50部、共栄社化学（株）製のライトアクリレート3EG-A（トリエチレングリコールジアクリレート）30部を混合して均一にし、無溶剤の電子線硬化型樹脂組成物を得る。この官能基濃度は6.37モル/kgである。これを厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にダイコーター塗装で乾燥膜厚5μmになるように塗装する。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。これに電子線照射装置（前出）により窒素雰囲気下2Mradの条件で前照射した。この時の塗膜の電子線硬化型樹脂組成物を赤外分光光度計により測定した反応率は68%であった。この前照射された電子線硬化型樹脂組成物によるホログラム形成層の表面に対して、ホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面を重ね合わせ、50℃で80kg/cm

² の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して電子線照射装置（前出）により電子線硬化型樹脂層を窒素雰囲気下3Mradで後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、片側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0051】〔比較例2〕紫外線の前照射を行わない以外は上記の実施例2と同様にして、片側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0052】〔比較例3〕紫外線の前照射を行わない以外は上記の実施例3と同様にして、片側の表面にホ

ログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0053】〔比較例4〕還流冷却器つきフラスコにユニチカ（株）製のエリーテルUE-3320を1477部、酢酸エチル3129部を仕込み、70℃で溶解させる。これにイソホロンジイソシアネート377部、ジブチル錫ジラウレート2部を仕込み、70℃で2時間攪拌する。次いで、2ヒドロキシエチルアクリレート232部を仕込み、赤外分光光度計でイソシアネート基が実質的に消失するまで攪拌して、ウレタンアクリレート樹脂系紫外線ラジカル硬化型樹脂溶液を得る。このウレタンアクリレート樹脂系紫外線ラジカル硬化型樹脂溶液200部、チバガイギー社製のイルガキュア184（前出）3部を混合して均一にし、紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物溶液を得る。この官能基濃度は0.91mol/kgである。これをコロナ放電処理された厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にグラビア塗装機で乾燥膜厚2μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には粘着性はない。これに拡散型反射灯付きHI-40NL（前出）の下20cmで10m/分の速度で一回パスさせて前照射した。この時の紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物層を赤外分光光度計により測定した反応率は30%であ

*った。これをホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面に重ね合わせ、50℃で100kg/cm²の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して集光型灯付き高圧水銀灯HL-60NL（前出）の下8cmで10m/分の速度で紫外線を紫外線ラジカル硬化型樹脂層に後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、片側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0054】〔比較例5〕共栄社化学（株）製のライトアクリレートDPE-6A（前出）100部、チバガイギー社製のイルガキュア184（前出）5部、酢酸エチル100部を混合して均一にし、紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物溶液を得る。この官能基濃度は10.3mol/kgである。これをコロナ放電処理された厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にグラビア塗装機で乾燥膜厚2μmになるように塗装し、50℃の温風で溶剤を完全に飛ばす。この状態で塗膜には著しい粘着性がある。これに拡散型反射灯付きHI-40NL（前出）の下20cmで50m/分の速度で一回パスさせて前照射した。この時の塗膜の紫外線ラジカル硬化型樹脂組成物を赤外分光光度計により測定した反応率は62%であった。これをホログラム原版に凹凸形状で記録されているレリーフ型ホログラムの凹凸面に重ね合わせ、50℃で100kg/cm²の圧力により圧接させる。その後、ホログラム原版を外して集光型灯付き高圧水銀灯HL-60NL（前出）の下8cmで10m/分の速度で紫外線を紫外線ラジカル硬化型樹脂層に後照射して（後照射の反応率は表2に示す）、片側の表面にホログラムが複製された樹脂フィルムを得る。

【0055】

【表2】

| | 後照射での 反応率 (%) | 鮮明度 | 鮮明度保持性 | 密着性 | 摩耗性 | 耐溶剤性 | 沸水性 |
|------|---------------------|-----|--------|-----|-----|------|-----|
| 実施例2 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ | >50 | ○ |
| 実施例3 | 83 | ○ | ○ | ○ | ○ | 40 | ○ |
| 実施例4 | 85 | ○ | ○ | ○ | ○ | 40 | ○ |
| 実施例5 | 88 | ○ | ○ | ○ | ○ | 35 | ○ |
| 実施例6 | 82 | ○ | ○ | ○ | ○ | 50 | ○ |
| 比較例2 | 85 | × | — | ○ | ○ | >50 | ○ |
| 比較例3 | 81 | × | — | × | ○ | >50 | ○ |
| 比較例4 | 82 | △ | × | ○ | × | 2 | × |
| 比較例5 | 90 | ○ | ○ | × | ○ | >50 | ○ |

【0056】なお、鮮明度については、複製されたホログラムの鮮明度を、目視により判定して、フリップフロップ感が良好であるもの（○）と、フリップフロップ感はあるが不明瞭なもの（△）と、フリップフロップ感のないもの（×）との何れかに峻別した。

【0057】鮮明度保持性については、ホログラム複製樹脂フィルムを90℃の熱風炉に10分入れた後の鮮明度を、目視により判定して、フリップフロップ感が良好※50

※に保持されている（○）と、フリップフロップ感が低下している（△）と、フリップフロップ感が消失している（×）との何れかに峻別した。

【0058】密着性については、紫外線硬化型樹脂層の表面にニチバン製の粘着テープを貼って剥がすことにより、剥離面積を目視で判定して、剥離面積5%以下（○）と、剥離面積5～50%（△）と、剥離面積50%以上（×）との何れかに峻別した。

【0059】摩耗性については、学振型摩耗堅牢度試験機（大栄科学精器製作所製）で荷重なしで往復5000回、面と面で擦り合わせた後、目視で判定して、擦り傷ほとんどなし（○）と、若干の擦り傷あり（△）と、擦り傷著しい（×）との何れかに峻別した。

【0060】耐溶剤性については、メチルエチルケトンを含ませた脱脂綿でホログラム形成面を擦り、ホログラムの凹凸が消失する往復回数を見た。

【0061】沸水性については、沸水に30分浸漬後の紫外線硬化型樹脂層の表面の外観を目視で判定して、白化、ブリスト等なし（○）と、若干の白化、ブリストあり（△）と、著しい白化、ブリストあり（×）との何れかに峻別した。

【0062】上記のような表2の結果から見て、ホログラム形成層の紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物に対して所定の範囲（20～70％）内の反応率となるように紫外線又は電子線を前照射した各実施例（2～6）のものでは、前照射を施さない比較例（2, 3）と比べて、鮮明なホログラムを複製することができるということが判る。

【0063】また、各実施例（2～6）のものでは、90℃以上の高温に曝したときの鮮明度保持性や、ホログラム面を擦ったときの耐摩耗性や、有機溶剤に対する耐溶剤性や、熱水に浸漬したときの外観の劣化（沸水性）などの点において、紫外線官能基濃度が1モル/kg未満（0.91モル/kg）の比較例（4）と比べて優れており、また、ホログラム形成層の表面に形成されるホログラムの鮮明度や、ホログラム形成層の基材フィルムに対する密着性という点で、紫外線硬化官能基濃度が10モル/kgを超える（10.3モル/kg）ような比較例（4）と比べて優れていることが判る。

【0064】上記のような各実施例を含む本実施形態のホログラムの複製方法によれば、ホログラム形成用フィルムにホログラム形成層を設けるための紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物の材料がどのような状態のものであっても、ホログラム原版とホログラム形成用フィルムを圧接させるに当たり、ホログラム形成層である紫外線又は電子線硬化型樹脂層に対して、紫外線又は電子線を前照射することによってホログラム形成層を成型性を有する程度に硬化させることで、ホログラム形成層が基材樹脂フィルムから剥離してホログラム原版にとられたり、ホログラム形成層の表面光沢が低下するようなことがなく、ホログラム原版のレリーフ型ホログラムをホログラム形成層の表面に鮮明に転写することができる。

【0065】すなわち、紫外線又は電子線の前照射により、ホログラム形成層として基材樹脂フィルムに塗布される紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物が、固体状の樹脂を溶剤で液状としたものであって塗布後の乾燥により固体化されるものであっても、或いは、液状の樹脂や半固体状の樹脂を塗布したままのものであっても、何れに

しても、この前照射を終えた段階で、フィルムを巻き取って保管することもできる程度に粘着性がなく、しかも、ホログラム形成層が（常温或いは加熱条件下で）成型性を有する程度に硬化される。

【0066】そのように紫外線又は電子線の前照射が施されたホログラム形成用フィルムについては、前照射条件を選択することにより、前照射済みの加熱しない常温の状態、或いは、紫外線又は電子線硬化型樹脂層が成型可能に加熱されている状態で、紫外線又は電子線硬化型樹脂層の表面にホログラム原版のレリーフ型ホログラムを圧接させることによって、鮮明で立体感があり密着性が良好なホログラム複製を得ることが可能となる。

【0067】また、上記のような本実施形態のホログラムの複製方法によれば、基材の表面にホログラム形成層として設けられる紫外線又は電子線硬化型樹脂層が、紫外線又は電子線硬化官能基濃度1～10モル/kgのものに限定されていることによって、ホログラム形成層の基材フィルムに対する密着性が良く、ホログラム形成層の表面に対してホログラムを鮮明に形成することができると共に、ホログラム形成層の表面に形成されるホログラムを、高温や有機溶剤や熱水に浸漬等によって容易に損なわれることなく、その鮮明度を長期間保持できるようなものとすることができる。

【0068】なお、上記のような本実施形態のホログラムの複製方法については、例えば、それにより得られるホログラム形成済み樹脂フィルムによって、缶詰用の缶体の缶胴の装飾に有効に利用できるものである。

【0069】すなわち、例えば、上記の実施例の何れかにより得られたホログラム形成済み樹脂フィルムの反対面に溶剤型グラビアインキをグラビア印刷機で印刷し、50℃の温風でインキの溶剤を完全に飛ばしてから、この印刷面に電子線硬化型の接着剤をグラビア印刷機で乾燥膜厚1μmに塗装し、接着剤の溶剤を飛ばした後、180℃に予め加熱された厚み0.3mmのニッケルメッキ鋼板に対して、ホログラム形成層と印刷層を備えた樹脂フィルムを、該樹脂フィルムの両側に非貼着部分が形成されるように合わせ、160℃で20kg/cm²のニップロール間を通してラミネートする。

【0070】そして、このラミネート鋼板を、缶胴一缶分の大きさに切断した後、周知の抵抗シーム溶接機により、樹脂フィルムの貼着面が缶胴の外側となるように丸めて両端の重合部を溶接してから、溶接部に補修塗装を施して焼付けした後、この缶胴の両開口端に天蓋と地蓋をそれぞれ巻き締めて缶体とする。

【0071】そのように形成されたフィルム貼着缶体では、外観上は缶胴に付与されている印刷が立体感と重厚感のあるものになっていると共に、基盤目テープ剥離密着性100/100（剥離なし）であり、鉛筆硬度4Hであって、125℃で30分のレトルト処理によっても白化、ブリストの発生はなく、処理前と変わらない外

観が得られるものとなっている。

【0072】以上、本発明のホログラムの複製方法の一実施形態について説明したが、本発明は、上記のような実施形態に限られるものではなく、例えば、紫外線又は電子線硬化型樹脂層のホログラム形成層を設ける基材については、熱可塑性樹脂を主体層とする樹脂フィルムに限らず、紫外線又は電子線硬化型樹脂層を形成することが可能な材料であれば（紙や金属板等であっても）使用可能である等、適宜変更可能なものであることは言うまでもない。

【0073】

【発明の効果】以上説明したような本発明のホログラムの複製方法によれば、ホログラム形成層を構成するための紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物について、液状、半固体状、固体状の任意の材料を使用することができ、材料選択上の制約を少なくすることができ、また、

ホログラム原版とホログラム形成層とを圧接させる段階では、ホログラム形成層が粘着性のない固体状で且つ成型性を有するようなものとなるようにして、作業効率を高めることができると共に、ホログラム原版に形成されているホログラムを、光反射性薄膜層のようなものを設けることなく、鮮明な状態でホログラム形成層に対して複製することができる。また、ホログラム形成層として無溶剤の紫外線又は電子線硬化型樹脂組成物を使用することもでき、そのような無溶剤の樹脂組成物を使用した場合には、作業環境の改善や工程の合理化や資源の節約を図ることが可能となる。さらに、ホログラム形成層の表面に複製されるホログラムを、高温にさらされたり熱水に浸漬されたりしても容易に損なわれることなく、その鮮明度を長期間保持できるようなものとすることができる。

10

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 CA28 CA30
2K008 AA00 AA11 FF12 FF13 FF14
GG05 HH01 HH19

PAT-NO: JP02000221870A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000221870 A
TITLE: METHOD FOR DUPLICATING
HOLOGRAM
PUBN-DATE: August 11, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------|----------------|
| ARAI, TOSHIO | N/A |
| KOBAYASHI, ATSUSHI | N/A |
| MAEKAWA, SUSUMU | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|------------------|----------------|
| DAIWA CAN CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP11025577
APPL-DATE: February 2, 1999

INT-CL (IPC): G03H001/20 , G02B005/32

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to enhance working efficiency and to maintain a hologram formed on a hologram forming layer in a bright state for a long period of time by using arbitrary material in a liquid, semi-solid or solid form as a UV or electron beam curing resin

which constitutes the hologram forming layer, eliminating the restriction on material selection and forming the hologram forming layer as a layer having no tacky adhesiveness and having the solid form and moldability in the stage for bringing a hologram original plate and the hologram forming layer into pressurized contact.

SOLUTION: The UV or electron beam curing resin layer, which is disposed as the hologram forming layer on the surface of a base material and has a UV or electron beam curing functional group concentration of 1 to 10 mol/kg, is irradiated with UV rays or electron beam in such a manner that reactivity attains 20 to 10% and, thereafter, the hologram original plate formed with the relief type hologram is brought into pressurized contact therewith. As a result, the ruggedness of the relief type hologram is formed on the surface of the irradiated UV or electron beam curing resin layer and, thereafter, the resin layer is further irradiated with the UV rays or the electron beams, by which the UV or electron beam curing resin layer is cured to the reactivity of $\geq 80\%$.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO